

## REDUCED CUTICLE PROTEIN OR ITS DISPERSION IN AQUEOUS MEDIUM AND ITS PRODUCTION

**Publication number:** JP10291998

**Publication date:** 1998-11-04

**Inventor:** YAMAUCHI KIYOSHI

**Applicant:** YAMAUCHI KIYOSHI; SEIWA KASEI KK

**Classification:**

**- international:** C07K1/107; C07K1/14; C07K14/46; C07K14/78; C08L89/04; C07K1/00; C07K14/435; C08L89/00; (IPC1-7): C07K14/46; C07K1/107; C07K1/14; C07K14/78; C08L89/04

**- European:**

**Application number:** JP19970116373 19970418

**Priority number(s):** JP19970116373 19970418

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP10291998

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce reduced biodegradable cuticle protein or its dispersion in an aqueous medium that gives macromolecular formed products such as film or sheet having high transparency and bearing active thiol groups from hair of higher animal as human hair, animal hair or feather. **SOLUTION:** Hair of higher animals as human hair, animal hair or feather is reduced by using a reducing agent in an aqueous medium in the presence of a protein denaturing agent or of a protein denaturing agent and a surfactant, the soluble fraction is removed, the resultant insoluble part is cracked into pieces and aged with heat in the presence of a reducing agent, then the reaction mixture is separated and purified thereby producing the objective reduced cuticle protein or its dispersion in an aqueous medium.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-291998

(43) 公開日 平成10年(1998)11月4日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
C 0 7 K 14/46		C 0 7 K 14/46
1/107		1/107
1/14		1/14
14/78		14/78
C 0 8 L 89/04		C 0 8 L 89/04
審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 7 頁)		
(21) 出願番号	特願平9-116373	(71) 出願人 592005788 山内 清 大阪府河内長野市北青葉台27-19
(22) 出願日	平成9年(1997)4月18日	(71) 出願人 000147213 株式会社成和化成 大阪府東大阪市布市町1丁目2番14号
		(72) 発明者 山内 清 大阪府河内長野市北青葉台27-19
		(74) 代理人 弁理士 三輪 鐵雄

(54) 【発明の名称】 還元クチクルタンパクまたはその水性媒体分散液およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 人毛、獣毛、羽毛などの高等動物体毛から、透明性が高く、活性なチオール基を有していてフィルム、シートなどの高分子成形品の作製が可能で、しかも生分解性を有する還元クチクルタンパクまたはその水性媒体分散液を製造する。

【解決手段】 人毛、獣毛、羽毛などの高等動物体毛を、水性媒体中、タンパク質変成剤の存在下またはタンパク質変成剤と界面活性剤の存在下で、還元剤により還元し、可溶部を除去し、得られた不溶部を還元剤の存在下で細片化と加温熱成した後、分離精製することによって、還元クチクルタンパク質またはその水性媒体分散液を製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 人毛、獣毛、羽毛などの高等動物体毛を、水性媒体中、タンパク質変成剤の存在下またはタンパク質変成剤と界面活性剤の存在下で、還元剤により還元し、可溶部を除去し、得られた不溶部を還元剤の存在下で細片化と加温熱成した後、分離精製されたことを特徴とする還元クチクルタンパクまたはその水性媒体分散液。

【請求項2】 人毛、獣毛、羽毛などの高等動物体毛を、水性媒体中、タンパク質変成剤の存在下またはタンパク質変成剤と界面活性剤の存在下で、還元剤により還元し、可溶部を除去し、得られた不溶部を還元剤の存在下で細片化と加温熱成した後、分離精製することを特徴とする還元クチクルタンパク質またはその水性媒体分散液の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、還元クチクルタンパクまたはその水性媒体分散液およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、生分解性を有するフィルム、シート、カプセル、スポンジ、筒などの高分子成形品の原料として供せられる還元クチクルタンパクまたはその水性媒体分散液およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】人毛、獣毛、羽毛などの高等動物の体毛は外層と内層に分けられる。外層はスケールと呼ばれる薄い板状のクチクル細胞であり、内層はケラチンタンパク（蛋白）質を主成分とするコルテックス細胞から成っている。このような高等動物体毛を還元抽出して得られるケラチンペプチドやその誘導体は、既に毛髪化粧料、繊維染色剤、織物改質剤などの配合剤として利用されている。

【0003】一方、高等動物体毛の10～20重量%を占めるスケールはエキソクチクルとエンドクチクルを主成分とするが、これらの動物クチクル細胞由来のタンパク質は、タンパク質分子間のイソペプチド結合やホスホアミド結合によって架橋されている上に、アミノ酸としてハーフシステインを多量に含んでいて（エキソクチクルでは全アミノ酸の20～30モル%を占める）、タンパク質分子間をジスルフィド結合（S-S）によって架橋しているため、化学薬品に対して高い抵抗性を示し、かつ、いかなる溶媒に対しても不溶である。このクチクル細胞由来のタンパク質を産業基材として利用する方法として、本発明者は、特開平6-336499号公報において、高等動物体毛を水性媒体中、タンパク質変成剤の存在下で、還元剤により還元した後、可溶部を除去し、得られた不溶部を水洗して可溶成分を除去することにより、不溶性還元クチクルタンパクを得る方法を開示した。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記の方法で得られる還元クチクルタンパクは、不透明のスラリー状で得られ、その還元クチクルタンパクから作製されるフィルムも不透明になり、透明性が必要なフィルムやカプセルの原料としては使用できないという問題があった。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記事情に鑑み、透明性が高くかつ純度の高い還元クチクルタンパクまたはその水性媒体分散液を得るため鋭意研究を重ねた結果、人毛、獣毛、羽毛などの高等動物体毛を、水性媒体中、タンパク質変成剤の存在下またはタンパク質変成剤と界面活性剤の存在下で、還元剤により還元し、可溶部を除去して得られたクチクルを主成分とする不溶部を、還元剤の存在下で、ミキサー、ホモジナイザーなどで細片化した後、密栓容器中などで熱成するか、または熱成した後、細片化することによって、クチクルを半透明な液状流動物として得ることに成功し、また、その液状流動物から分離精製されたタンパク（以下、「還元クチクルタンパク」という）から作製したフィルムは、透明度および強度が優れていることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】上記還元クチクルタンパクは、高等動物体毛を還元処理してジスルフィド結合（S-S結合）をチオール基（SH基）へと変換したものであり、上記チオール基は反応性が高く、容易に酸化されてジスルフィド結合を再成するので、上記還元クチクルタンパクを酸化して重合させることにより、フィルム、シート、カプセル、スポンジ、筒などのタンパク質の高分子成形品とすることができる。また、上記還元クチクルタンパクを酸化重合させて得られる高分子は、ポリエチレンなどの石油系ポリマーとは異なり、生分解性を有していて、上記のような還元クチクルタンパクから得られるフィルム、シート、カプセル、スポンジ、筒などの高分子成形品は、投棄された場合、土壤中の微生物によって速やかに分解されるので、自然環境の保護にも役立つという優れた特性を有している。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明において、還元クチクルタンパクの製造にあたって原料として使用する高等動物体毛としては、たとえば人毛（人間の毛髪）、羊毛、馬毛、牛毛などの獣毛、鶏などの鳥類の羽毛などが挙げられる。還元クチクルタンパクの製造は、まず、上記のようなクチクル細胞由来のタンパク質を含有する高等動物体毛を水性媒体中、タンパク質変成剤の存在下またはタンパク質変成剤と界面活性剤の存在下で、還元剤で還元する。

【0008】上記の水性媒体は、水単独か、または水と水混和性の有機溶媒との混合溶媒であってもよく、そのような混合溶媒を用いる場合は、含水率が50重量%以上、特に含水率が80重量%以上の水性媒体を用いるの

が好ましい。上記水混和性の有機溶媒としては、たとえばメタノール、エタノールなどの低級脂肪族アルコールなどが挙げられる。

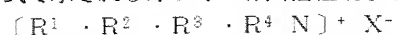
【0009】上記の還元剤は、クチクル細胞由来のタンパク質を含有する高等動物体毛のジスルフィド結合を還元してチオール基に変換する作用をするものであり、この還元剤としては、たとえば2-メルカプトエタノール、チオグリコール酸、ジチオスレイトール、ジチオエリトリートールなどのチオール化合物、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィンなどの有機リン化合物、亜硫酸水素ナトリウムなどの還元能力を持つ無機化合物などが挙げられる。この還元剤の使用量は、高等動物体毛に対する割合で示すと、通常、高等動物体毛10gに対して0.02~0.5モルであることが好ましく、特に還元反応の効率と経済性を考慮すると、高等動物体毛10gに対して0.05~0.2モルであることが好ましい。

【0010】タンパク質変成剤は、タンパク質中の水素結合を切断する作用を有するもので、その具体例としては、たとえば尿素、チオ尿素、グアニジン、アコ銅アンモニア錯体 $[(Cu(NH_3)_2)(OH)]$ などが好適なものとして挙げられる。このタンパク質変成剤の使用にあたっては、タンパク質に対して溶解作用を持つ水酸化ナトリウム、アンモニアなどのアルカリ、塩化亜鉛、ヨウ化ナトリウム、臭化ナトリウムなどの無機塩を溶解助剤として用いてもよい。このタンパク質変成剤の濃度と使用量は、高等動物体毛の溶解性などを考慮して決定するのが適しているが、通常、高等動物体毛に対して3~10mol/l濃度のものを3~40倍重量、特に5~8mol/l濃度のものを5~20倍重量使用することが好ましい。

【0011】上記還元の際、界面活性剤を添加しておくと、還元速度が向上する。この界面活性剤としては、下記のアニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン界面活性剤のいずれも用いることができる。

【0012】アニオン界面活性剤としては、たとえばドデシル硫酸ナトリウム、ポリエチレングリコールラウリルエーテル硫酸ナトリウムなどのアルキル硫酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルリン酸エステル塩、スルホコハク酸エステル塩などのアニオン界面活性剤が挙げられる。

【0013】カチオン界面活性剤としては、たとえば次式で示されるカチオン界面活性剤などが挙げられる。



〔式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  のうち1個または2個は直鎖もしくは分岐鎖を有する炭素数8~20のアルキル基またはヒドロキシアルキル基であり、残基は水素原子、炭素数1~3のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基またはベンジル基である。Xはハロゲン原

子、炭素数1~2個のアルキル硫酸基またはアルキルピリジニウムハライドなどの芳香族四級アミン塩などである〕。

【0014】両性界面活性剤としては、たとえば脂肪族アミンのN-カルボキシメチル体、N-スルホアルキル化体、イミダゾリンスルホン酸などのベタイン系の両性界面活性剤（疎水基は主として炭素数12~14のアルキル基またはアシル基、対イオンはアルカリ金属などである）などが挙げられる。

【0015】ノニオン界面活性剤としては、たとえばポリオキシエチレンアルキルエーテル型、脂肪酸エステル型、ポリエチレンイミン型、ポリグリセリンエーテル型、ポリグリセリンエステル型などのノニオン界面活性剤（疎水基は主として炭素数12~14のアルキル基またはアシル基である）などが挙げられる。

【0016】そして、この界面活性剤の還元工程での使用量は高等動物体毛の5~100重量%、特に5~50重量%が好ましい。界面活性剤としては、前記したように、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン界面活性剤のいずれも使用することができるが、なかでも水溶性に富むアニオン界面活性剤、たとえばアルキル硫酸塩やポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩などが特に好ましい。

【0017】上記還元工程の具体的操作は、たとえば次のようにして行われる。すなわち、高等動物体毛をその全量が入るに充分な3~40倍重量の3~10M(mol/l)のタンパク質変成剤水溶液、たとえば尿素の場合には5~8Mの尿素水溶液に浸漬し、還元剤または還元剤と界面活性剤を加えてから容器を密栓し、好ましくは室温~120℃で1~36時間加熱攪拌する。その際の反応液のpHは5~9が好ましいが、pH12まで上げることができる。この還元工程中または後記の細片化や熱成中あるいはその直後に、還元剤を含む反応混合物に超音波を照射すると、還元反応を促進することができる。超音波照射はプローブ型、浴槽型などの公知の超音波照射装置を用いることができる。超音波照射の強さは反応系の大きさにより異なるが、たとえば反応系の大きさが1リットル以下のときは出力50~200Wで充分である。

【0018】上記還元により、反応物は媒体に対して可溶部と不溶部になる。そこで、上記の可溶部を遠心分離または濾過により除去することによって不溶部を分離する。この不溶部は還元クチクルタンパクを含んでおり、可溶部は活性ケラチンと呼ばれる還元ケラチンを含んでいる。

【0019】上記不溶部は、還元クチクルタンパクを含んでいるが、タンパク質変成剤や還元剤を含んだ水性媒体（界面活性剤を用いた場合には界面活性剤も含んでいる）によって膨張している。この不溶部をミキサーやホ

モジナイザーなどで細片化してスラリー状にして密栓容器に入れて密栓し、熱成させると（この細片化と熱成は逆の順序で行ってもよい）、不透明な液状流動物は徐々に透明化してくる。熱成温度が低すぎると液状流動物の透明化が起らず、また、熱成温度が高いと透明化の速度が速くなるので、50～100℃の温度で行うのが最適である。熱成に際しては密栓容器を振盪培養器などで振盪させて行うと熱成が速く進む。熱成時間は、熱成温度や熱成する量により異なるが、通常、1～30日である。

【0020】この細片化や熱成は還元剤の存在下で行うので、この細片化や熱成の間も還元が進行する。そして、この細片化や熱成を経ることにより液状流動物が半透明ないしは透明化する理由としては、クチクルタンパクが還元されることにより分子中に現れたチオール基が加水分解触媒作用を発揮して、クチクルのフラグメント化が起こり、可溶化が進むことによるものと思われる。この細片化・熱成後の還元クチクルタンパクは、ポリアクリルアミド電気泳動法で分子量分布を求めると、1万～10万を主成分としている。

【0021】つぎに、半透明ないしは透明化した液状流動物を透析、塩析、沈殿などにより分離精製する。たとえば、透析による分離精製処理においては、半透明ないしは透明化した液状流動物を分子量分画サイズ1万程度の透析チューブに移し、水に対して透析を行うが、透析中、還元クチクルタンパクのチオール基が酸化しないように還元剤を少量含有させた水を使用するのが好ましい。透析時の温度が高すぎると、液状流動物の着色が起こりやすいため、4～50℃で行うのが好ましい。この透析により、液状流動物中に残存しているタンパク質変成剤や還元剤（界面活性剤を用いた場合は、その界面活性剤も）などの水可溶性物質が除去される。透析により分離精製した還元クチクルタンパクは、半透明ないしは透明なスラリー状で、必要に応じて濃縮し、酸化防止のために還元剤を少量含有させてスラリー状にしたり、凍結乾燥法などにより粉末にすることができる。

【0022】一方、塩析による分離精製処理は、塩化ナトリウム、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウムなどの無機塩を上記細片化・熱成後の液状流動物に加えることによって行われる。この塩析にあたっては、上記液状流動物を塩酸などの酸を加えて弱酸性（pH3～5、特に3.5付近が好適）にしておくことが好ましい。また、アセトン、メタノール、エタノールなどの極性有機溶媒を併用添加し、塩析の効果を高めるようにしてもよい。この塩析にあたっての無機塩の添加量は、上記液状流動物に対して無機塩が0.1～2Mの濃度になるようにするのが好ましい。塩析時の温度は0℃近辺から40℃の範囲が適しており、塩析に要する時間は長くて10分程度みておけば充分である。

【0023】また、沈殿による分離精製処理は、上記細

片化・熱成後の液状流動物に対してアセトン、メタノール、エタノールなどの極性有機溶媒を添加することによって行われる。この沈殿による分離精製処理にあたっての極性有機溶媒の添加量は、溶媒の種類によって異なるが、通常、極性有機溶媒の濃度が5～50重量%になるようにするのが好ましい。この沈殿による分離精製処理時の温度は、0～30℃であり、沈殿に要する時間は長くて10分程度みておけば充分である。

【0024】上記、塩析や沈殿による分離精製処理によって固形物として得られた還元クチクルタンパクは、水洗後、必要に応じて凍結乾燥法などにより粉末とするか、またはアンモニアなどで弱アルカリ（pH8～9）にしつつ還元クチクルタンパクに対して5～50重量%の界面活性剤を含んだ水溶液（酸化防止のために還元剤を少量含有させてもよい）を加えて透明ないしは半透明の水性媒体分散液にすることができる。

【0025】上記のようにして得られた還元クチクルタンパクは、アミノ酸100個当たりシステイン〔-NH-CH(CH<sub>2</sub>SH)CO-〕残基を2～20個有しており、そのチオール基（SH基）が空気中の酸素や酸化剤により容易に酸化され、ジスルフィド結合（-S-S結合）を生成して重合し、高分子化する。

【0026】上記還元クチクルタンパクは、透析によりスラリー状態で得られたものはそのまま、また、塩析や沈殿により分離した後に粉末化したものは水性媒体に分散させて水性媒体分散液として、それらを適当な型、形状に流して乾燥すれば、フィルム、シート、カプセル、スポンジなどの所望のものに成形することができる。

【0027】また、本発明において得られた還元クチクルタンパクのチオール基（SH基）をヨードメトリーで定量したところ、 $0.2 \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{ eq/g} = 500 \sim 5000 \text{ g/eq}$ であり、分子量500～5000の還元クチクルタンパクに対して1個のチオール基（SH基）、すなわち、アミノ酸5～50個に対して1個のチオール基、換言すれば、アミノ酸100個あたり2～20個のチオール基を有するシステインが含まれていることが判明した。そして、アミノ酸分析によれば、システイン以外は、構成アミノ酸分布が原料の高等動物体毛由来のクチクルタンパク質にほぼ一致していた。

【0028】そして、上記の還元クチクルタンパクの高分子体は、ポリエチレンなどの生分解性のない石油系ポリマーとは異なり、生分解性を有していて、土壌中の微生物によって速やかに分解される。たとえば、厚さ0.03mm、横10mm、縦20mmのクチクルフィルムを土壌中に埋蔵しておくと、25℃にて2～4ヶ月間で分解して消失する。したがって、使用後、投棄されることがあっても、土壌中の微生物によって分解されて消失するので、自然環境の保護に役立たせることができる。

【0029】また、上記還元クチクルタンパクを成形す

るにあたって、成形品に柔軟性を持たせるために、グリセリン、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコールなどの可塑剤を用いることができるし、さらに、上記還元クチクルタンパクに還元ケラチン水溶液を混ぜて同様に成形操作をすれば、還元クチクルタンパクは還元ケラチンともジスルフィド結合（S-S結合）で架橋連結し、還元クチクルタンパクと還元ケラチンとの混合物からなる高分子成形品にすることができる。

#### 【0030】

【実施例】つぎに、実施例をあげて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、以下の実施例などにおいて、溶液や分散液などの濃度を示す%は重量%である。

#### 【0031】実施例1

脱脂洗浄された羊毛20g、尿素80g（羊毛10gに対して0.67モル）、2-メルカプトエタノール26g（羊毛10gに対して0.17モル）、ドデシル硫酸ナトリウム10gおよび蒸留水100gを容器に入れて、60℃で24時間攪拌して還元した。反応系のpHは5～7の間にあった。

【0032】得られた反応混合物を室温に冷してからステンレス製メッシュで濾過し、残部の不溶部（主にクチクル由来物）を濃度0.2%の2-メルカプトエタノール水溶液で洗浄した後、尿素30g、2-メルカプトエタノール10g、ドデシル硫酸ナトリウム6gおよび蒸留水30gを加えて容器に入れ、ミキサー（Ika-Laborteknik社製 Ultra-Turra x T25、13500-20500rpm）で3分間攪拌し、短針型超音波装置により250W/cm<sup>2</sup>、50℃で延べ15分間超音波処理した後、60℃で48時間振盪した。

【0033】得られた液状流動物を1200Gで遠心して脱泡し、半透明の液状流動物を得た。ついで、得られた液状流動物を透析用セロファンチューブ（ユニオンカーバイト社製 分子量分画約8000）に入れ、濃度0.2%の2-メルカプトエタノール水溶液3リットルで3回透析を繰り返して、半濁水性スラリーを約120g得た。

【0034】この半濁水性スラリーの10gを凍結乾燥したところ、0.47gの白色パウダーが得られた。アミノ酸分析によれば、この白色パウダーの成分は、アルギニンが5.3モル%、グルタミン酸が9.8モル%、システイン+ハーフシスチンが16.5モル%、セリンが11.7モル%含まれていて、その構成アミノ酸分布が原料のクチクルタンパク質にほぼ一致していた。

#### 【0035】実施例2

脱脂洗浄された羊毛20g、尿素80g、2-メルカプトエタノール26g、ドデシル硫酸ナトリウム10gおよび蒸留水100gを容器に入れて、60℃で24時間

攪拌して還元した。得られた反応混合物を室温に冷してからステンレス製メッシュで濾過し、残部の不溶部（主にクチクル由来物）を濃度0.2%の2-メルカプトエタノール水溶液で洗浄した後、尿素30g、2-メルカプトエタノール10g、ドデシル硫酸ナトリウム6gおよび蒸留水30gを加えて容器に入れ、60℃にて48時間振盪した。ついで、実施例1と同様のミキサーで3分間攪拌して細片化し、短針型超音波装置により250W/cm<sup>2</sup>、50℃で延べ15分間超音波処理した。

【0036】得られた液状流動物を1200Gで遠心して脱泡し、半透明の液状流動物を得た。ついで、6N塩酸でpH5に調整し、飽和硫酸アンモニウム水溶液40gを添加して塩析を行った。塩析物を濾取し、得られた塩析物に濃度0.2%の2-メルカプトエタノール水溶液100gを加え、攪拌と遠心分離による洗浄操作を3回繰り返して洗浄し、最後に濃度0.2%の2-メルカプトエタノール水溶液で全体を120gとした。得られた半濁水性スラリーの10gを凍結乾燥したところ、0.38gの白色パウダーが得られた。

【0037】アミノ酸分析によれば、この白色パウダーも、上記実施例1で得られた物質に準じたアミノ酸組成を示した。

#### 【0038】実施例3

羊毛20g、尿素80g、2-メルカプトエタノール26g、ドデシル硫酸ナトリウム10gおよび蒸留水100gを容器に入れて、60℃で24時間攪拌して還元を行った。

【0039】得られた反応物を遠心分離し、沈降部（約60g）を密栓したガラス瓶内で50℃で2カ月間保存した。この沈降部は、2カ月間保存する間に流動性が増加し、その液体部は、SDS-ポリアクリルアミド電気泳動法により、分子量が約12,000から70,000の多種のタンパク物質に主に変換されていた。

【0040】アミノ酸分析によれば、この液体部には、アルギニンが5.1モル%、グルタミン酸が9.7モル%、システイン+ハーフシスチンが16.7モル%、セリンが11.1モル%含まれていて、その構成アミノ酸分布が原料のクチクルタンパク質にほぼ一致していた。

【0041】上記流動部を実施例1と同様のミキサーで3分間攪拌した後、実施例1と同様の透析処理により精製して、濃度0.2%の2-メルカプトエタノール水溶液に3%の還元クチクルタンパクを含むスラリーを250g得た。

#### 【0042】試験例1

実施例1で得られたスラリー10g、実施例2で得られたスラリー12g、実施例3で得られたスラリー15gのそれぞれにグリセリンの50%水溶液を0.15g加え、それらを別々に水平な底面をもつ円形ガラス容器（内部の平面積：100cm<sup>2</sup>）に流し込み、室温、大気中で1昼夜乾燥した。その後、80℃で15分間加熱

処理した後、メタノール浴、グリセリン-水浴（重量比1：9）にそれぞれ10分間浸漬し、室温で24時間乾燥して半透明フィルムを得た。

【0043】このフィルムの40cm<sup>2</sup>を引張り試験機（今田製作所製 形式SV55）により相対湿度65%、引張り速度20mm/minの条件下で最大破断強

度およびヤング率を測定した。

【0044】また、3cm×3cm（相対湿度65%時）の正方形のフィルムを常温水に1時間浸漬し、湿った状態のまま試験片の長さを測定し、下記式によりフィルムの膨潤度を求めた。

【0045】

膨潤後の長さ-膨潤前の長さ

$$\text{膨潤度（長さ％）} = \frac{\text{膨潤後の長さ} - \text{膨潤前の長さ}}{\text{膨潤前の長さ}} \times 100$$

膨潤後の長さ

【0046】さらに、このフィルムの水（30℃）、沸騰水、メタノール（30℃）、ジメチルホルムアミド（30℃）およびジメチルスルフォキシド（30℃）に対する溶解性を下記式により求めた。処理は、沸騰水に対してはフィルムを10分間浸漬することによって行

い、水、メタノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシドに対しては、それぞれフィルムを30℃で24時間浸漬することによって行った。なお、重量は処理前および処理後の試験片を水洗後、30℃にて24時間乾燥した後に測定した。

処理後の重量

$$\text{溶解性（％）} = \frac{\text{処理後の重量} - \text{処理前の重量}}{\text{処理前の重量}} \times 100$$

処理前の重量

【0047】それらの結果を表1に示す。また、室温（約20℃）、相対湿度70%で、紫外線スペクトロメータを使用し、上記実施例1～3のフィルムの波長700nmの入射光の強度に対する透過光の強度を測定し、

透過度（％）を求めた。その結果も表1に示す。

【0048】

【表1】

	実施例1から作製したフィルム	実施例2から作製したフィルム	実施例3から作製したフィルム
フィルムの厚さ（μm）	55	60	43
フィルムの重量（mg/cm <sup>2</sup> ）	5.1	5.5	4.0
最大破断強度（kg/cm <sup>2</sup> ）	850	850	600
ヤング率（kg/cm <sup>2</sup> ）	7000	7000	5200
膨潤度（長さ％）	40	45	90
溶解性（％）			
水	0	0	0
沸騰水	0	0	0
メタノール	0	0	0
ジメチルホルムアミド	0	0	0
ジメチルスルフォキシド	0	0	0
透過度（波長700nm時）	60％	60％	80％

【0049】表1に示すように、実施例1、実施例2、実施例3から作製したフィルムは、最大破断強度がそれぞれ850kg/cm<sup>2</sup>、850kg/cm<sup>2</sup>、600kg/cm<sup>2</sup>で、ヤング率がそれぞれ7000kg/cm<sup>2</sup>、7000kg/cm<sup>2</sup>、5200kg/cm<sup>2</sup>で

あり、実用上十分な機械的強度を有していた。

【0050】また、実施例1、実施例2、実施例3から作製したフィルムは、それぞれ水に対して40%、45%、90%の膨潤度を示し、水に不溶性であることが明らかであった。



【0051】さらに、これらのフィルムは、試験した各種の溶媒に対して溶解せず（溶解性0%）、すなわち、これらの溶媒に不溶で、これらの溶媒中でも溶解することなく使用できるということが明らかにされていた。また、透過度の測定結果から、本発明者が先願（特開平6-336499号）で開示した細片化-熱成をしていない場合のフィルムに比べて、透明性の高いことが確認された。

【0052】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、高等動物体毛を水性媒体中、タンパク質変成剤の存在下またはタンパク質変成剤と界面活性剤の存在下で、還元剤により還元した後、可溶部を除去し、得られた不溶部を還元剤の存在下で細片化と加温熱成を行った後、分離精製することによって、透明性の高い還元クチクルタン

パクを得ることができる。そして、この還元クチクルタンパクはアミノ酸100個当たりシステイン残基を2〜20個有している。

【0053】上記還元クチクルタンパクは、活性なチオール基（SH基）を有しており、空気中の酸素や酸化剤により酸化されてジスルフィド結合（S-S結合）を生成して、高分子化するので、それを利用して、フィルム、シート、カプセル、スポンジ、筒などの高分子成形品を作製することができる。

【0054】上記還元クチクルタンパクの高分子体は、生分解性を有していて、上記還元クチクルタンパクを原料として作製された高分子成形品は、投棄された場合、微生物によって分解するので、自然環境の保護に役立つという優れた特性を有している。